

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3900941 A1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**D 21 C 5/02**  
// C07F 9/09

②① Aktenzeichen: P 39 00 941.6  
②② Anmeldetag: 14. 1. 89  
②③ Offenlegungstag: 19. 7. 90

DE 3900941 A1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Hornfeck, Klaus, 4020 Mettmann, DE; Höfer, Rainer,  
Dr.; Rybinski, Wolfgang von, Dr., 4000 Düsseldorf,  
DE

⑤④ Verfahren zur Flotation von Füllstoffen aus Altpapieren in Gegenwart organischer Phosphorsäureester

Es wird ein Verfahren zur Flotation von Füllstoffen aus Altpapieren in Gegenwart von organischen Phosphorsäureestern beschrieben.

DE 3900941 A1



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Füllstoffen aus Altpapieren sowie die Verwendung bestimmter organischer Phosphorsäureester zur Entfernung von Füllstoffen aus Altpapieren.

Fast alle Papiere werden mit Füllstoffen versetzt, um ihre Bedruckbarkeit, Dichtigkeit und Opazität zu verbessern sowie eine gleichmäßigere Durchsicht und einen größeren Weißgrad zu erhalten. Die zum Einsatz gelangenden Füllstoffe sind mineralischer Natur oder chemisch gefällte Produkte, beispielsweise Aluminiumsilikate, wie Kaoline oder kiesel-saure Tonerde, Calciumcarbonate, wie Kreide oder Kalk, Talkum, Calciumsulfat und/oder Bariumsulfat (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 17, 577 ff. (1979)). Der Füllstoffanteil in der Papiermasse hängt vom Verwendungszweck des Papiers ab und liegt in den meisten Fällen zwischen 7 und 25 Gew.-%. Um ein Papier mit standardisierten Qualitätsmerkmalen herstellen zu können, ist es unerlässlich, daß die zur Papierherstellung notwendigen Roh- und Hilfsstoffe eine gleichbleibende Qualität aufweisen.

Bedruckte Altpapiere werden in großen Mengen bei der Erzeugung von Druck- und Tissuepapieren eingesetzt. Zur Erzielung einer hohen Papierweiße müssen die Druckfarben aus bedruckten Altpapieren entfernt werden. Dies geschieht mittels Deinking-Verfahren, die im wesentlichen in 2 Teilschritten ablaufen:

1. Aufschlagen der Altpapiere, d. h. Zerfasern in Wasser bei gleichzeitigem Einwirken der für die Ablösung der Druckfarbenteilchen benötigten Chemikalien und
2. Ausscheidung der abgelösten Druckfarbenteilchen aus der Faserstoffsuspension.

Der zweite Verfahrensschritt kann durch Auswaschen oder Flotation erfolgen (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seiten 570—571 (1979)). Bei der Flotation, bei der die unterschiedliche Benetzbarkeit von Druckfarben und Papierfasern ausgenutzt wird, wird Luft durch die Faserstoffsuspensionen gedrückt oder gesaugt. Dabei verbinden sich kleine Luftbläschen mit den Druckfarbenteilchen und bilden an der Wasseroberfläche einen Schaum der mit Stoffängern entfernt wird.

Üblicherweise wird das Deinken von Altpapieren bei alkalischen pH-Werten in Gegenwart von Alkalihydroxiden, Alkalisilikaten, oxidativ wirkenden Bleichmitteln und oberflächenaktiven Substanzen bei Temperaturen zwischen 30 und 50°C durchgeführt. Als oberflächenaktive Substanzen, die das Ablösen und Abtrennen der Druckfarben bewirken, werden in vielen Fällen Seifen und/oder Fettalkoholpolyglykolether eingesetzt (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seiten 571—572 (1979)). Aus JP 61/2 07 686, referiert in Chem. Abstr. 106, 1 21 694 v wird die Verwendung aliphatischer  $\alpha$ -Sulfo-carbonsäuren und aliphatischer  $\alpha$ -Sulfo-carbonsäureester in Flotation-Deinking-Verfahren beschrieben. In den russischen Schutzrechten SU 7 73 174, referiert in Derwent 51 102 D/28, sowie SU 7 17 195, referiert in Derwent 72 992 C/41, wird beschrieben, daß gute Ergebnisse bei der Druckfarbenflotation erzielt werden, wenn Altpapiere mit alkylsulfonat- und seifenhaltigen Mischungen behandelt werden. Gemäß US 19 25 372 lassen sich besonders gute Deinking-Ergebnisse erzielen, wenn füllstoffhaltige Altpapiere mit wäßrigen Lösungen, enthaltend Seifen und/oder sulfonierte Mineralöle, behandelt werden und anschließend die Papierfasern durch Filtration abgetrennt werden. Im Falle füllstofffreier bedruckter Altpapiere werden Füllstoffe separat zugesetzt.

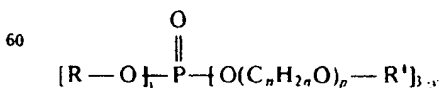
Die bekannten Verfahren zur Ausscheidung der abgelösten Druckfarbenteilchen aus den Faserstoffsuspensionen weisen jedoch gravierende Nachteile auf: Durch Flotation wird der hohe Füllstoffanteil in Altpapieren nur sehr unvollständig entfernt, so daß der Anteil an deinktem Altpapier bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Herstellung von Zeitungsdruckpapieren, auf etwa 50 Gew.-% begrenzt wird. Durch Wäsche der Papierfasern werden die in Altpapieren enthaltenen Füllstoffe entfernt, jedoch mit dem Nachteil eines sehr hohen Faserverlustes und einer sehr starken Wasserbelastung.

Aus "Wochenblatt für Papierfabrikation" 17, 646—649 (1985) ist bekannt, daß der Füllstoffaustrag durch Flotation gesteigert werden kann, wenn Altpapiere nicht mit wäßrigen Flotten, die Seifen oder nichtionische Tenside enthalten, behandelt werden, sondern mit wäßrigen Flotten, die als Tenside insbesondere Alkylbenzolsulfonate, quaternäre Ammoniumverbindungen oder ampholytische Tenside enthalten. Diese Verbesserung des Füllstoffaustrages reicht jedoch in vielen Fällen nicht aus, die hohen Anforderungen, die an die Qualität wieder-einsetzbarer Altpapiere gestellt werden, zu erfüllen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher in der Entwicklung eines Verfahrens, mit dem eine deutliche Steigerung des Füllstoffaustrages aus Altpapieren erzielt werden kann.

Die Erfindung geht von der überraschenden Feststellung aus, daß der Füllstoffaustrag aus wäßrigen Papierstoffsuspensionen in Gegenwart bestimmter organischer Phosphorsäureester deutlich erhöht wird.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Entfernung von Füllstoffen aus Altpapieren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man nach der Druckfarbenflotation den wäßrigen Papierstoffsuspensionen ein oder mehrere organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I



in der die Reste R Wasserstoff, Alkalimetallkation, Ammoniumkation oder  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^1$ , und  $\text{R}^1$   $\text{C}_8\text{--}24$ -Alkyl,  $\text{C}_5\text{--}12$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_8\text{--}24$ -Alkenyl oder Mono-, Di- oder Trialkylphenyl mit 1—12 C-Atomen in jedem Alkylrest bedeuten,  $n$  2 oder 3 ist,  $p$  eine Zahl zwischen 0 und 100 und  $y$  0 oder 1 oder 2 darstellt, in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 8 g/kg lufttrockenem Papierstoff zusetzt und anschließend in an sich bekannter Weise flотиert.

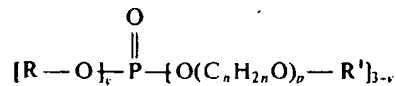
Weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von einem oder mehreren organischen Phosphorsäure-

estern der allgemeinen Formel I zur Entfernung von Füllstoffen aus Altpapieren durch Flotation.

Unter lufttrockenem Papierstoff versteht man, wenn sich im Papierstoff ein Gleichgewichtszustand an innerer Feuchte eingestellt hat. Diese ist von der Temperatur und der relativen Feuchte der Luft abhängig.

Unter dem Begriff "Füllstoffe" werden die in der Papierindustrie üblicherweise verwendeten Substanzen, beispielsweise Aluminiumsilikate wie Kaoline oder kiesel-saure Tonerde und/oder Calciumcarbonate wie Kreide oder Kalk verstanden.

Als organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I



eignen sich insbesondere solche, in der die Reste R Wasserstoff, Alkalimetallkation, Ammoniumkation oder  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p - \text{R}'$  und  $\text{R}'$   $\text{C}_8-24$ -Alkyl, Tributylphenyl, iso-Octylphenyl, iso-Nonylphenyl oder iso-Dodecylphenyl und die Indices  $n$ ,  $p$  eine Zahl zwischen 4 und 60 und  $y$  1 oder 2 bedeuten. Die Phosphorsäurealkyl-, -cycloalkyl-, -alkenyl und/oder -alkylphenylester werden in an sich bekannter Weise hergestellt, in dem vorzugsweise alkoxylierte Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Alkenylalkohole und/oder Alkylphenole mit Phosphor-pentoxid oder Polyphosphorsäure umgesetzt werden (Winnacker/Küchler in "Chemische Technologie", 4. Auflage, Band 7, Seiten 123 bis 124, Carl Hanser Verlag (1986)). Bei diesem Verfahren werden überwiegend Gemische aus Mono- und Diestern gebildet. Zur Herstellung hochreiner Triester wird Phosphoroxychlorid benutzt. Die als Edukte zum Einsatz gelangenden gegebenenfalls alkoxylierten aliphatischen Alkohole und/oder Phenole werden durch Oxalkylierung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach bekannten großtechnischen Verfahren erhalten (Winnacker/Küchler in "Chemische Technologie", Band 7, Seite 131 bis 132, Carl Hanser Verlag München (1986)).

Nach der Druckfarbenflotation werden die wäßrigen Papierstoffsuspensionen erfindungsgemäß mit vorzugsweise 1 bis 4 g organischen Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I pro kg lufttrockenem Papierstoff bei 20 bis 60°C versetzt. Der pH-Wert der Suspensionen liegt zwischen 7 und 11, vorzugsweise zwischen 8 und 10. Der Papierstoffgehalt liegt in den Suspensionen beispielsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-%. Anschließend wird in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 95°C, vorzugsweise zwischen 45 und 60°C, in beispielsweise einer Denverflotationszelle flотиert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Faserstoffe zeichnen sich im Vergleich zu Faserstoffen, die in Gegenwart üblicher Tenside flотиert wurden, durch deutlich geringere Füllstoffgehalte aus. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist nunmehr die Möglichkeit gegeben, den Anteil an de-inktem Altpapier bei der Papierherstellung auf über 50 Gew.-% zu steigern.

#### Beispiele

EO bedeutet Ethylenoxid

Die Flotationen wurden in einer Denver-Laborflotationszelle von etwa 9 l Inhalt an wäßrigen Füllstoffsuspensionen sowie an wäßrigen Papierstoffsuspensionen durchgeführt.

#### Beispiel 1

Füllstoffsuspensionen

23 g Füllstoffe wurden in 9 l Wasser dispergiert und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,5 bis 9,0 eingestellt. Nach Zugabe von 0,2 g Aktivsubstanz Phosphorsäureester wurde sieben Minuten in einer Denver-Laborflotationszelle flотиert. Der in dem Überlauf der Flotationszelle enthaltene Feststoffanteil wurde abfiltriert, bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

eingesetzte Phosphorsäureester	eingesetzte Füllstoffe	Füllstoff aus dem Überlauf in Gew.-%
5 Natriumsalz eines Mono/Diphosphatgemisches von iso-Nonylphenol · 6,5 Mol EO*)	Kaolin	60
	CaCO <sub>3</sub>	98
10 Natriumsalz eines Mono/Diphosphatgemisches von iso-Nonylphenol · 10 Mol EO*)	Kaolin/CaCO <sub>3</sub> **)	75
	Kaolin	78
	CaCO <sub>3</sub>	96
15 zum Vergleich: Natriumsalz von iso-Nonylphenol · 10 Mol EO-sulfat	Kaolin/CaCO <sub>3</sub> **) 75	
	Kaolin	12
	CaCO <sub>3</sub>	45
	Kaolin/CaCO <sub>3</sub> **) 12	
20 *) Molverhältnis Monoester : Diester etwa 2 : 1. **) Gemisch aus 70 Gew.-% Kaolin und 30 Gew.-% CaCO <sub>3</sub> .		

## Beispiel 2

## Papierstoffsuspensionen

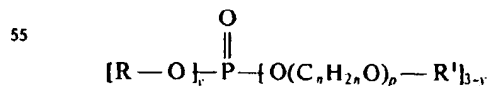
Lufttrockener Papierstoff aus Zeitungen und Illustrierten (Gewichtsverhältnis 1 : 1) wurde mit den üblicherweise eingesetzten Chemikalien einer Druckfarbenflotation unterzogen. Nach der Druckfarbenflotation hatte die Papierstoffsuspension eine Stoffdichte von 1 Gew.-%, eine Temperatur von 40°C, einen pH-Wert von 9,0 und einen Aschegehalt von 16 Gew.-%. Zu 9 l der deinkten Papierstoffsuspension mit einer Stoffdichte von 1 Gew.-% wurden 0,2 g Aktivsubstanz Phosphorsäureester zugesetzt und 10 Minuten in einer Denver-Laborflotationszelle flотиert. Nach der Flotation wurde der Papierstoff über Papierfilter entwässert, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und nach DIN 54 371 der Aschegehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

eingesetzte Phosphorsäureester	Füllstoffgehalt nach der Flotation im Papier in Gew.-%
40 Natriumsalz eines Mono/Diphosphatgemisches von iso-Nonylphenol · 6,5 Mol EO	6,5
45 Molverhältnis Monoester : Diester etwa 2 : 1	

## Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zur Entfernung von Füllstoffen aus Altpapieren, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nach der Druckfarbenflotation den wäßrigen Papierstoffsuspensionen ein oder mehrere organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I



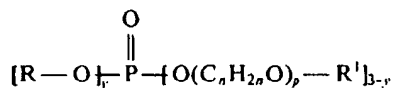
in der die Reste R Wasserstoff, Alkalimetallkation, Ammoniumkation oder (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>p</sub>-R<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-24-Alkyl, C<sub>5</sub>-12-Cycloalkyl, C<sub>8</sub>-24-Alkenyl oder Mono-, Di- oder Trialkylphenyl mit 1-12 C-Atomen in jedem Alkylrest und die Indices n 2 oder 3, p eine Zahl zwischen 0 und 100 und y 0 oder 1 oder 2 bedeuten, in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 8 g/kg lufttrockenem Papierstoff zusetzt und anschließend in an sich bekannter Weise flотиert.

60 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Papierstoffsuspensionen organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I in einer Gesamtmenge von 1 bis 4 g/kg lufttrockenem Papierstoff zusetzt.

65 3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß den Suspensionen organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I, in der die Reste R Wasserstoff, Alkalimetallka-

tion, Ammoniumkation oder  $(C_nH_{2n}O)_p-R^1$  und  $R^1$   $C_{8-24}$ -Alkyl, Tributylphenyl, iso-Octylphenyl, iso-Nonylphenyl oder iso-Dodecylphenyl und die Indices  $n$  2,  $p$  eine Zahl zwischen 4 und 60 und  $y$  1 oder 2 bedeuten, zusetzt.

4. Verwendung von einem oder mehreren organischen Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I



in der  $R$  Wasserstoff, Alkalimetallkation, Ammoniumkation oder  $(C_nH_{2n}O)_p-R^1$ ,  $R^1$   $C_{8-24}$ -Alkyl,  $C_{5-12}$ -Cycloalkyl,  $C_{8-24}$ -Alkenyl oder Mono-, Di- oder Trialkylphenyl mit 1–12 C-Atomen in jedem Alkylrest,  $n$  2 oder 3,  $p$  eine Zahl zwischen 0 und 100 und  $y$  0 oder 1 oder 2 bedeuten, zur Entfernung von Füllstoffen aus Altpapieren durch Flotation.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I in den wäßrigen Papierstoffsuspensionen in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 8 g/kg lufttrockenem Papierstoff, vorzugsweise von 1 bis 4 g/kg lufttrockenem Papierstoff verwendet werden.

6. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß den Suspensionen organische Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I, in der die Reste  $R$  Wasserstoff, Alkalimetallkation, Ammoniumkation oder  $(C_nH_{2n}O)_p-R^1$  und  $R^1$   $C_{8-24}$ -Alkyl, Tributylphenyl, iso-Octylphenyl, iso-Nonylphenyl oder iso-Dodecylphenyl und die Indices  $n$  2,  $p$  eine Zahl zwischen 4 und 60 und  $y$  1 oder 2 bedeuten, verwendet werden.

— Leerseite —